

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | |
|---|----|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 10/02, 4/70 | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/38228 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. September 1998 (03.09.98) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/00857 | | (81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). |
| (22) Internationales Anmeldedatum: 23. Februar 1998 (23.02.98) | | |
| (30) Prioritätsdaten: 197 07 236.4 24. Februar 1997 (24.02.97) DE | | Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> |
| (71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): TARGOR GMBH [DE/DE]; Rheinstrasse 4G, D-55116 Mainz (DE) | | |
| (72) Erfinder; und | | |
| (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): MECKING, Stefan [DE/DE]; Ludwigstrasse 14, D-63067 Offenbach (DE) | | |
| (74) Anwalt: STARK, Vera; BASF Aktiengesellschaft, D-67056 Ludwigshafen (DE) | | |

(54) Title: **CATALYST COMPOSITION**

(54) Bezeichnung: **KATALYSATORZUSAMMENSETZUNG**

(57) Abstract

The invention relates to a catalyst composition containing at least two different polymerization catalysts, of which a) at least one is a polymerization catalyst based on an early transition metal constituent and b) at least one is a polymerization catalyst based on a late transition metal constituent.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Katalysatorzusammensetzung enthaltend mindestens zwei verschiedene Polymerisationskatalysatoren, von denen a) mindestens einer ein Polymerisationskatalysator auf Basis einer frühen Übergangsmetallkomponente ist und b) mindestens einer ein Polymerisationskatalysator auf Basis einer späten Übergangsmetallkomponente ist.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|--------------------------------------|----|--|----|-----------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidschan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauretanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LR | Liberia | SG | Singapur | | |

Beschreibung

Katalysatorzusammensetzung

5

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Katalysatorzusammensetzung, enthaltend einen Polymerisationskatalysator auf Basis einer frühen Übergangsmetallkomponente und einen Polymerisationskatalysator auf Basis einer späten Übergangsmetallkomponente.

10

Die Verwendung von Katalysatoren des Ziegler-Typs oder des Metallocen-Typs für die Polymerisation von unpolaren Olefinen wie Ethylen und Propylen, ist bekannt. Üblicherweise bestehen solche Katalysatoren aus einer frühen Übergangsmetallverbindung, zum Beispiel einer halogenidhaltigen Titan- oder Zirkonverbindung, in Kombination mit einem Überschuß eines Cokatalysators, zum Beispiel einer Aluminium-Verbindung. In jüngerer Zeit ist die Aktivierung von geeigneten Übergangsmetallverbindungen mit stöchiometrischen Mengen eines Cokatalysators, wie einem $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ or $[\text{Me}_2\text{NPh}]^+$ Salz eines nicht-koordinierenden Anions, beschrieben worden.

Die Verwendung von Katalysatorzusammensetzungen, welche zwei oder mehrere unterschiedliche der Olefinpolymerisations-Katalysatoren des Ziegler-Typs oder des Metallocenen-Typs enthalten ist bekannt. Zum Beispiel kann die Kombination zweier Katalysatoren verwendet werden, von denen der eine ein Polyethylen von unterschiedlicher mittlerer Molmasse erzeugt als der andere, zur Darstellung von Reaktorblends mit breiten Molekulargewichtsverteilungen (WO 95/11264). Die erhaltenen Polymerblends können verbesserte Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften besitzen.

Die Zugabe von Metallkomponenten, unter anderem auch später Übergangsmetalle, zu Olefin-Polymerisationskatalysatoren auf Basis früher Übergangsmetalle, zur Erhöhung der Aktivität oder Stabilität der letzteren Katalysatoren ist vielfach beschrieben worden (Herrmann, C.; Streck, R.; Angew. Makromol. Chem. 94 (1981) 91-104).

40

Die Synthese von verzweigten Polymeren aus Ethylen ohne Verwendung eines Comonomers mit bimetalлических Katalysatoren, in welchen ein Katalysator einen Teil des Ethylens oligomerisiert, und der andere die so gebildeten Oligomere mit Ethylen copolymerisiert, ist beschrieben worden (Beach, David L.; Kissin, Yury V.; J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. (1984), 22, 3027 - 42. Ostoja-Starzewski, K. A.; Witte, J.; Reichert, K. H., Vasiliou,

G. in Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization. Kaminsky, W.; Sinn, H. (Hrsg.); Springer-Verlag; Heidelberg; 1988; S. 349 - 360). Letztere Literaturstelle beschreibt z. B. die Verwendung eines nickelhaltigen Oligomerisierungskatalysators in Kombination mit einem chromhaltigen Polymerisationskatalysator.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, eine Katalysatorzusammensetzung zur Verfügung zu stellen, welche sich 10 zur Herstellung von Polyolefin-Blends eignet, welche aus mindestens zwei verschiedenen Polyolefinen besteht.

Überraschend wurde gefunden, daß diese Aufgabe gelöst werden kann durch eine spezielle Katalysatorzusammensetzung.

15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit eine Katalysatorzusammensetzung enthaltend mindestens zwei verschiedene Polymerisationskatalysatoren, von denen a) mindestens einer ein Polymerisationskatalysator auf Basis einer frühen Übergangsmetallkomponente ist und b) mindestens einer ein Polymerisationskatalysator auf Basis einer späten Übergangsmetallkomponente ist.

20 Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen in Gegenwart der erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzung. Ein bevorzugter Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Homopolymerisation von Ethylen durch die erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung, wobei besonders bevorzugt ein Blend von Polyethylenen mit voneinander verschiedener Verzweigungsstruktur erhalten wird.

25 30 Unter einem "frühen Übergangsmetall" werden die Metalle der Gruppen IIIa bis VIIa des Periodensystems der Elemente sowie die Metalle der Gruppe der Lanthanoiden verstanden, unter einem "späten Übergangsmetall" werden die Metalle der Gruppen VIIIA und IB des Periodensystems der Elemente verstanden. Die Formulierungen "Oligomerisierung" und "Oligomer" beziehen sich auf Produkte oder Produktgemische, welche sich im Zahlenmittel (M_n) aus weniger als 400 Monomereinheiten zusammensetzen. Die Formulierungen "Polymerisation" und "Polymer" bzw. "Polyolefin" beziehen sich 35 auf Produkte oder Produktgemische, welche sich im Zahlenmittel (M_n) aus mehr als 400, vorzugsweise mehr als 1000 Monomereinheiten zusammensetzen. Der Begriff "Polymerisationskatalysator" bezeichnet Katalysatoren, welche sich zur Herstellung von Polymeren bzw. Polyolefinen eignen, d. h. zur Herstellung von Produkten oder 40 45 Produktgemischen, welche sich im Zahlenmittel aus mehr als 400 Monomereinheiten, vorzugsweise mehr als 1000 Monomereinheiten zusammensetzen. Die erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung

enthält a) mindestens einen Polymerisationskatalysator auf Basis einer frühen Übergangsmetallkomponente und b) mindestens einen Polymerisationskatalysator auf Basis einer späten Übergangsmetallkomponente, von denen jede zur Bildung eines anderen 5 Polymers bzw. Polyolefins führt. Jede Übergangsmetallkomponente enthält jeweils genau ein Übergangsmetall.

Als Katalysatorkomponente auf Basis eines frühen Übergangsmetall- 10 es enthält die erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung bevorzugt sogenannte Ziegler-Katalysatorkomponenten (wie z. B. beschrieben in Falbe, J.; Regitz, M. (Hrsg.); Römpf Chemie Lexikon; 9. Aufl.; Thieme; 1992; New York; Bd. 6, S. 5128 - 5129) und/oder Metallocen-Katalysatorkomponenten. Besonders bevorzugt sind Metallocen-Katalysatorkomponenten.

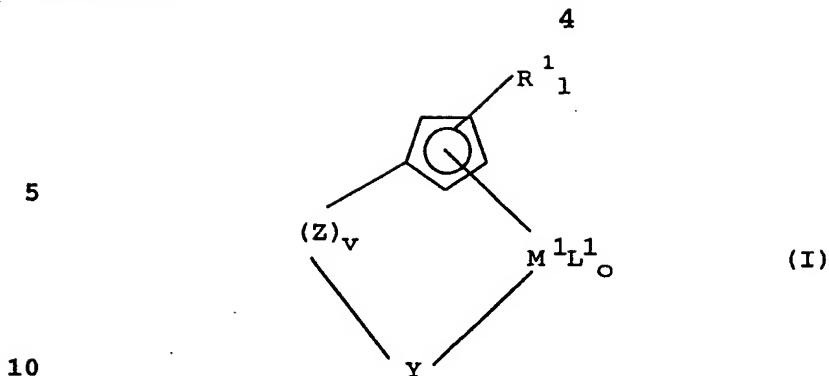
15 Bei der Ziegler-Katalysatorkomponente handelt es sich bevorzugt um eine Verbindung eines Metalls der Gruppe IVa, (z. B. Titan, Zirkonium oder Hafnium), Va (z. B. Vanadium oder Niob) oder VIA (z. B. Chrom oder Molybdän) des Periodensystems der Elemente.

20 Bevorzugt sind Halogenide, Oxide, Oxyhalogenide, Hydroxide oder Alkoxide. Exemplarische aber nicht limitierende Beispiele für Ziegler-Katalysatorkomponenten sind: Titanetrachlorid, Zirkontetrachlorid, Hafniumtetrachlorid, Titantrichlorid, Vanadiumtrichlorid, Vanadiumoxychlorid, Chromtrichlorid oder Chromoxid.

25 Als Metallocen-Katalysatorkomponenten werden z. B. Cyclopentadienylkomplexe verstanden. Bevorzugt sind Cyclopentadienylkomplexe von Metallen der Gruppe IIIa und der Gruppe der Lanthanoide (z. B. Lanthan oder Yttrium), sowie Metalle der Gruppe IVa 30 (z. B. Titan, Zirkonium oder Hafnium), Va (z. B. Vanadium oder Niob) oder VIA des Periodensystems der Elemente (z. B. Chrom oder Molybdän), besonders bevorzugt sind Cyclopentadienylkomplexe von Titan, Zirkonium oder Hafnium. Die Cyclopentadienylkomplexe können z. B. verbrückte oder unverbrückte Biscyclopentadienyl-

35 komplexe sein, wie sie z. B. in EP 129 368, EP 561 479, EP 545 304 und EP 576 970 beschrieben sind, Monocyclopentadienylkomplexe, wie verbrückte Amidocyclopentadienylkomplexe die z. B. in EP 416 815 beschrieben sind, mehrkernige Cyclopentadienylkomplexe wie in EP 632 063 beschrieben, pi-Ligand substituierte 40 Tetrahydropentalene wie in EP 659 758 beschrieben oder pi-Ligand substituierte Tetrahydroindene wie in EP 661 300 beschrieben.

Bevorzugte Metallocen-Katalysatorkomponenten sind unverbrückte oder verbrückte Metallocenverbindungen der Formel I,



worin-

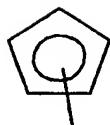
15 M^1 ein Metall der Gruppe IIIa, IVa, Va oder VIa des Periodensystems der Elemente ist, insbesondere Ti, Zr oder Hf,

20 R^1 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder SiR_3^3 sind, worin R^3 gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{10} -Fluoralkyl, C_1-C_{10} -Alkoxy, C_6-C_{20} -Aryl, C_6-C_{10} -Fluoraryl, C_6-C_{10} -Aryloxy, C_2-C_{10} -Alkenyl, C_7-C_{40} -Arylalkyl, C_7-C_{40} -Alkylaryl oder C_8-C_{40} -Arylalkenyl sind, oder R^1 sind eine C_1-C_{30} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{25} -Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C_2-C_{25} -Alkenyl, C_3-C_{15} -Alkylalkenyl, C_6-C_{24} -Aryl, C_5-C_{24} -Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C_7-C_{30} -Arylalkyl, C_7-C_{30} -Alkylaryl, fluorhaltiges C_1-C_{25} -Alkyl, fluorhaltiges C_6-C_{24} -Aryl, fluorhaltiges C_7-C_{30} -Arylalkyl, fluorhaltiges C_7-C_{30} -Alkylaryl oder C_1-C_{12} -Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R^1 können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R^1 und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienyrringes ein C_4-C_{24} -Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

35 1 gleich 5 für $v = 0$, und 1 gleich 4 für $v = 1$ ist,

40 Y entweder

45 a) ein Element der V. (z. B. Stickstoff oder Phosphor) oder VI. (z. B. Sauerstoff oder Schwefel) Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente ist, welches einen oder zwei C_1-C_{20} -Kohlenwasserstoffsubstituenten wie C_1-C_{10} -Alkyl oder C_6-C_{20} -Aryl trägt, oder



5

b) R^2

ist, worin

10 R^2 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder SiR_3^3 sind, worin R^3 gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{10} -Fluoralkyl, C_1-C_{10} -Alkoxy, C_6-C_{14} -Aryl, C_6-C_{10} -Fluoraryl, C_6-C_{10} -Aryloxy, C_2-C_{10} -Alkenyl, C_7-C_{40} -Arylalkyl, C_7-C_{40} -Alkylaryl oder C_8-C_{40} -Arylalkenyl sind, oder R^2 sind eine C_1-C_{30} - kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{25} -Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C_2-C_{25} -Alkenyl, C_3-C_{15} -Alkylalkenyl, C_6-C_{24} -Aryl, C_5-C_{24} -Heteroaryl, z. B. Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C_7-C_{30} -Arylalkyl, C_7-C_{30} -Alkylaryl, fluorhaltiges C_1-C_{25} -Alkyl, fluorhaltiges C_6-C_{24} -Aryl, fluorhaltiges C_7-C_{30} -Arylalkyl, fluorhaltiges C_7-C_{30} -Alkylaryl oder C_1-C_{12} -Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R^2 können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R^2 und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C_4-C_{24} -Ring- system bilden, welches seinerseits substituiert sein kann, und

20 m gleich 5 für $v = 0$, und m gleich 4 für $v = 1$ ist,

25 L^1 gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoff- atom, ein C_1-C_{20} -Kohlenwasserstoffrest wie C_1-C_{10} -Alkyl oder C_6-C_{20} -Aryl, ein Halogenatom, oder OR^6 , SR^6 , $OSiR_3^6$, SiR_3^6 , PR_2^6 oder NR_2^6 bedeuten, worin R^6 ein Halogenatom, eine C_1-C_{10} Alkylgruppe, eine halogenierte C_1-C_{10} -Alkylgruppe, eine C_6-C_{20} -Arylgruppe oder eine halogenierte C_6-C_{20} -Arylgruppe sind, oder L^1 sind eine Toluol- sulfonyl-, Trifluoracetyl-, Trifluoracetoxyl-, Trifluor- methansulfonyl-, Nonafluorbutansulfonyl- oder 2,2,2-Tri- fluorethansulfonyl-Gruppe,

30 \circ eine ganze Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 2 ist,

35 z ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Cyclopentadienylringen bezeichnet und v ist 0 oder 1.

Beispiele für Z sind Gruppen $(M^2R^4R^5)_x$, worin M^2 Kohlenstoff, Silizium, Germanium oder Zinn ist, x gleich 1, 2 oder 3 ist, und R^4 und R^5 gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_{20} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{10} -Alkyl,
 5 C_6-C_{14} -Aryl oder Trimethylsilyl bedeuten. Bevorzugt ist Z gleich CH_2 , CH_2CH_2 , $CH(CH_3)CH_2$, $CH(C_4H_9)C(CH_3)_2$, $C(CH_3)_2$, $(CH_3)_2Si$, $(CH_3)_2Ge$, $(CH_3)_2Sn$, $(C_6H_5)_2Si$, $(C_6H_5)(CH_3)Si$, $(C_6H_5)_2Ge$, $(C_6H_5)_2Sn$, $(CH_2)_4Si$, $CH_2Si(CH_3)_2$, $o-C_6H_4$ oder $2,2'-(C_6H_4)_2$. Z kann auch mit einem oder mehreren Resten R^1 und/oder R^2 ein mono- oder poly-
 10 cyclisches Ringsystem bilden.

Exemplarische aber nicht limitierende Beispiele für Metallocen-Katalysatorkomponenten sind:

15 Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid
 Bis(indenyl)titandichlorid
 Bis(fluorenyl)titandichlorid
 Bis(tetrahydroindenyl)titandichlorid
 Bis(pentamethylcyclopentadienyl)titandichlorid
 20 Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)titandichlorid
 Bis(trimethoxysilylcyclopentadienyl)titandichlorid
 Bis(isobutylcyclopentadienyl)titandichlorid
 Bis(3-butenylcyclopentadienyl)titandichlorid
 Bis(methylcyclopentadienyl)titandichlorid
 25 Bis(1-,3-di-tert.butylcyclopentadienyl)titandichlorid
 Bis(trifluoromethylcyclopentadienyl)titandichlorid
 Bis(tert.butylcyclopentadienyl)titandichlorid
 Bis(n-butylcyclopentadienyl)titandichlorid
 Bis(phenylcyclopentadienyl)titandichlorid
 30 Bis(N,N-dimethylaminomethyl-cyclopentadienyl)titandichlorid
 Bis(1,3-dimethylcyclopentadienyl)titandichlorid
 Bis(1-methyl-3-n-butylcyclopentadienyl)titandichlorid
 (Cyclopentadienyl) (methylcyclopentadienyl)titandichlorid
 (Cyclopentadienyl) (n-butylcyclopentadienyl)titandichlorid
 35 (Methylcyclopentadienyl) (n-butylcyclopentadienyl)titandichlorid
 (Cyclopentadienyl) (1-methyl-3-n-butylcyclopentadienyl)titandichlorid
 Methylenbis(cyclopentadienyl)titandichlorid
 Methylenbis(3-methylcyclopentadienyl)titandichlorid
 40 Methylenbis(3-n-butylcyclopentadienyl)titandichlorid
 Methylenbis(indenyl)titandichlorid
 Methylenbis(tetrahydroindenyl)titandichlorid
 Dimethylsilandiylbis(cyclopentadienyl)titandichlorid
 Dimethylsilandiylbis(tetramethylcyclopentadienyl)titandichlorid
 45 Dimethylsilandiylbis(3-trimethylsilylcyclopentadienyl)titandichlorid
 Dimethylsilandiylbis(3-methylcyclopentadienyl)titandichlorid

Dimethylsilylidiylbis(3-n-butylcyclopentadienyl)titandichlorid
Dimethylsilylidiylbis(indenyl)titandichlorid
Dimethylsilylidiylbis(tetrahydroindenyl)titandichlorid
Isopropylidenbis(cyclopentadienyl)titandichlorid
5 Isopropylidenbis(3-trimethylsilylcyclopentadienyl)titandichlorid
Isopropylidenbis(3-methylcyclopentadienyl)titandichlorid
Isopropylidenbis(3-n-butylcyclopentadienyl)titandichlorid
Isopropylidenbis(3-phenylcyclopentadienyl)titandichlorid
Isopropylidenbis(indenyl)titandichlorid
10 Isopropylidenbis(tetrahydroindenyl)titandichlorid
1,2-Ethandiylbis(cyclopentadienyl)titandichlorid
1,2-Ethandiylbis(3-methylcyclopentadienyl)titandichlorid
1,2-Ethandiylbis(3-n-butylcyclopentadienyl)titandichlorid
1,2-Ethandiylbis(3-phenylcyclopentadienyl)titandichlorid
15 1,2-Ethandiylbis(indenyl)titandichlorid
1,2-Ethandiylbis(tetrahydroindenyl)titandichlorid
[(Cyclopentadienyldimethylsilyl)(phenyl)amido]titandichlorid
[(Cyclopentadienyldimethylsilyl)(methyl)amido]titandichlorid
[(Cyclopentadienyldimethylsilyl)(tert.-butyl)amido]titandichlorid
20 [(Cyclopentadienyldimethylsilyl)(cyclohexyl)amido]titandichlorid

Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
Bis(indenyl)zirkoniumdichlorid
Bis(fluorenyl)zirkoniumdichlorid
25 Bis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid
Bis(1,3-ditert.butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
Bis(tetramethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
Bis(trimethoxysilylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
30 Bis(isobutylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
Bis(3-butenylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
Bis(methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
Bis(trifluoromethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
Bis(tert.butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
35 Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
Bis(phenylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
Bis(1,3-dimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
Bis(1-methyl-3-n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
(Cyclopentadienyl)(methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
40 (Cyclopentadienyl)(n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
(Methylcyclopentadienyl)(n-butylcyclopentadienyl)zirkonium-
dichlorid
(Cyclopentadienyl)(1-methyl-3-n-butylcyclopentadienyl)zirkonium-
dichlorid
45 Methylenbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
Methylenbis(3-methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
Methylenbis(3-n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid

Methylenbis(indenyl)zirkoniumdichlorid
Methylenbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(tetramethylcyclopentadienyl)zirkonium-
5 dichlorid
Dimethylsilandiylbis(3-trimethylsilylcyclopentadienyl)zirkonium-
dichlorid
Dimethylsilandiylbis(3-methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(3-n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
10 Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid
Isopropylidenbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
Isopropylidenbis(3-trimethylsilylcyclopentadienyl)zirkonium-
dichlorid
15 Isopropylidenbis(3-methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
Isopropylidenbis(3-n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
Isopropylidenbis(3-phenylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
Isopropylidenbis(indenyl)zirkoniumdichlorid
Isopropylidenbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid
20 1,2-Ethandiylbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
1,2-Ethandiylbis(3-methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
1,2-Ethandiylbis(3-n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
1,2-Ethandiylbis(3-phenylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
1,2-Ethandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid
25 1,2-Ethandiylbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid

Bis(cyclopentadienyl)hafniumdichlorid
Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid
Bis(methylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid
30 Bis(n-butylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid
Bis(1-,3-dimethylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid
Methylenbis(cyclopentadienyl)hafniumdichlorid
Methylenbis(3-n-butylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(cyclopentadienyl)hafniumdichlorid
35 Dimethylsilandiylbis(3-methylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(3-n-butylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid
Isopropylidenbis(cyclopentadienyl)hafniumdichlorid
1,2-Ethandiylbis(cyclopentadienyl)hafniumdichlorid
1,2-Ethandiylbis(3-methylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid
40 1,2-Ethandiylbis(3-n-butylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid
[(Cyclopentadienyldimethylsilyl)(phenyl)amido]zirkoniumdichlorid
[(Cyclopentadienyldimethylsilyl)(methyl)amido]zirkoniumdichlorid
[(Cyclopentadienyldimethylsilyl)(tert.-butyl)amido]zirkonium-
dichlorid
45 [(Cyclopentadienyldimethylsilyl)(cyclohexyl)amido]zirkonium-
dichlorid

1-Silacyclopantan-1,1-bis(indenyl)zirkoniumdichlorid
 1,6-Bis[methylsilylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid]hexan
 1,4-Disila-1,4-bis[cyclopentadienylzirkoniumdichlorid]cyclohexan
 1,4-Disila-1,4-bis[cyclopentadienyltitandichlorid]cyclohexan

5

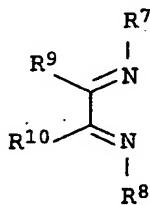
Weitere Beispiele sind die entsprechenden Metallocen-Verbindungen, in welchen einer oder beide der Chlorid-Liganden gegen Bromid, Iodid oder Methyl ausgetauscht sind.

10 Als Katalysatorkomponente auf Basis eines späten Übergangsmetalls enthält die erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung bevorzugt eine Nickel-, Rhodium-, Platin-, Eisen-, Ruthenium-, Kobalt- oder Palladiumverbindung, besonders bevorzugt eine Nickel-, Eisen- oder Palladiumverbindung. Die späte Übergangsmetallverbindung

15 enthält bevorzugt ausschließlich oder in Kombination mit anderen Liganden, solche Liganden welche über zwei oder mehrere Atome chelatisierend an das Metall koordinieren. Bevorzugt handelt es sich bei den beiden koordinierenden Atomen um Stickstoffatome. Besonders bevorzugt sind Liganden der folgenden Formeln II und

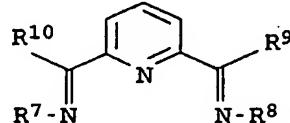
20 III.

25



30

(III)



(II)

Hierin sind R⁷ und R⁸ sind unabhängig voneinander gleich oder verschieden C₁-C₄₀-Kohlenwasserstoffreste, in welchen vorzugsweise 35 das am Stickstoffatom gebundene Kohlenstoffatom mit mindestens zwei weiteren Kohlenstoffatomen verbunden ist. Bevorzugt sind R⁷ und R⁸ C₆-C₂₀-Arylreste, die vorzugsweise in beiden ortho-Stellungen substituiert sind, z. B. mit C₁-C₁₀-Alkylresten wie Methyl oder Isopropyl. R⁹ und R¹⁰ sind unabhängig voneinander gleich oder 40 verschieden ein Wasserstoffatom oder ein C₁-C₄₀-Kohlenwasserstoffrest, wie C₁-C₂₀-Alkyl oder C₆-C₂₀-Aryl, oder R⁹ und R¹⁰ bilden zusammen ein Ringsystem, welches sich vorzugsweise von Acenaphtenchinon ableitet.

45

10

Besonders bevorzugt sind Nickel- oder Palladiumverbindungen, insbesondere in den Oxidationsstufen null oder zwei und mit den Liganden der Formel III.

5 Außerdem bevorzugt sind Eisen-, Ruthenium-, Cobalt- oder Rhodiumkatalysatoren mit Liganden der Formel II.

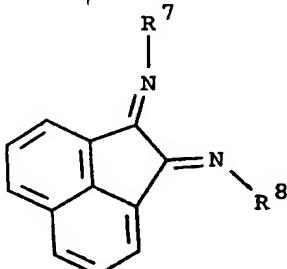
Die erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung enthält als Katalysatorkomponente auf Basis eines späten Übergangsmetalls 10 vorzugsweise die in WO96/23010 (auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird) beschriebenen Nickel- oder Palladiumverbindungen, die einen zweizähnig über Stickstoffatome koordinierenden Liganden aufweisen.

15 Es kann die späte Übergangsmetallkomponente bereits den am Metall koordinierenden Liganden enthalten oder sie kann durch Kombination einer geeigneten Übergangsmetallkomponente mit dem freien Liganden oder einem Ligandenderivat "in situ" (d.h. im Polymerisationsreaktor) hergestellt werden.

20

Beispiele für besonders geeignete späte Übergangsmetallkomponente sind im folgenden aufgeführt. Dabei bezieht sich die Bezeichnung An auf Liganden der Formel III, in denen die Reste R⁹ und R¹⁰ ein von Acenaphtenchinon abgeleitetes Ringsystem bilden, welche in 25 der nachfolgenden Formel dargestellt sind:

30



35

Die Bezeichnung Me = Methyl, Et = Ethyl und iPr = iso-Propyl.

Die beispielhaften späten Übergangsmetallverbindungen sind:

40

- [{(2,6-iPr₂C₆H₃)-N=C(H)-C(H)=N-(2,6-iPr₂C₆H₃)}NiBr₂]
- [{(2,6-iPr₂C₆H₃)-N=C(Me)-C(Me)=N-(2,6-iPr₂C₆H₃)}NiBr₂]
- [{(2,6-iPr₂C₆H₃)-N=C(An)-C(An)=N-(2,6-iPr₂C₆H₃)}NiBr₂]
- [{(2,6-Me₂C₆H₃)-N=C(H)-C(H)=N-(2,6-Me₂C₆H₃)}NiBr₂]
- 45 [{(2,6-Me₂C₆H₃)-N=C(Me)-C(Me)=N-(2,6-Me₂C₆H₃)}NiBr₂]
- [{(2,6-Me₂C₆H₃)-N=C(An)-C(An)=N-(2,6-Me₂C₆H₃)}NiBr₂]

$\left[\left\{ (2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3) \text{-N=C(H) -C(H)=N-} (2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3) \right\} \text{PdMe(NC-Me)} \right]^+ \text{SbF}_6^-$
 $\left[\left\{ (2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3) \text{-N=C(Me) -C(Me)=N-} (2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3) \right\} \text{PdMe(NC-Me)} \right]^+ \text{SbF}_6^-$
 $\left[\left\{ (2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3) \text{-N=C(An) -C(An)=N-} (2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3) \right\} \text{PdMe(NC-Me)} \right]^+ \text{SbF}_6^-$
 $\left[\left\{ (2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3) \text{-N=C(H) -C(H)=N-} (2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3) \right\} \text{PdMe(NC-Me)} \right]^+ \text{BF}_4^-$
5 $\left[\left\{ (2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3) \text{-N=C(Me) -C(Me)=N-} (2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3) \right\} \text{PdMe(NC-Me)} \right]^+ \text{BF}_4^-$
 $\left[\left\{ (2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3) \text{-N=C(An) -C(An)=N-} (2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3) \right\} \text{PdMe(NC-Me)} \right]^+ \text{BF}_4^-$
 $\left[\left\{ (2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3) \text{-N=C(H) -C(H)=N-} (2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3) \right\} \text{Pd(NC-Me)}_2 \right]^{2+} (\text{SbF}_6^-)$
 $\left[\left\{ (2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3) \text{-N=C(Me) -C(Me)=N-} (2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3) \right\} \text{Pd(NC-Me)}_2 \right]^{2+} (\text{SbF}_6^-)$
 $\left[\left\{ (2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3) \text{-N=C(An) -C(An)=N-} (2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3) \right\} \text{Pd(NC-Me)}_2 \right]^{2+} (\text{SbF}_6^-)$
10 $\left[\left\{ (2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3) \text{-N=C(H) -C(H)=N-} (2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3) \right\} \text{Pd(NC-Me)}_2 \right]^{2+} (\text{BF}_4^-)_2$
 $\left[\left\{ (2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3) \text{-N=C(Me) -C(Me)=N-} (2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3) \right\} \text{Pd(NC-Me)}_2 \right]^{2+} (\text{BF}_4^-)_2$
 $\left[\left\{ (2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3) \text{-N=C(An) -C(An)=N-} (2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3) \right\} \text{Pd(NC-Me)}_2 \right]^{2+} (\text{BF}_4^-)_2$
 $\left[\left\{ (2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3) \text{-N=C(H) -C(H)=N-} (2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3) \right\} \text{NiMe(OEt}_2\text{)} \right]^+$
15 $\left[\text{B}\{3,5\text{-}(F_3\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\}_4 \right]^-$
 $\left[\left\{ (2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3) \text{-N=C(Me) -C(Me)=N-} (2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3) \right\} \text{NiMe(OEt}_2\text{)} \right]^+$
 $\left[\text{B}\{3,5\text{-}(F_3\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\}_4 \right]^-$
 $\left[\left\{ (2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3) \text{-N=C(An) -C(An)=N-} (2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3) \right\} \text{NiMe(OEt}_2\text{)} \right]^+$
 $\left[\text{B}\{3,5\text{-}(F_3\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\}_4 \right]^-$
20 $\left[\left\{ (2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3) \text{-N=C(H) -C(H)=N-} (2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3) \right\} \text{NiMe(NC-Me)} \right]^+ \text{SbF}_6^-$
 $\left[\left\{ (2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3) \text{-N=C(An) -C(An)=N-} (2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3) \right\} \text{NiMe(NC-Me)} \right]^+ \text{SbF}_6^-$
 $\left[\left\{ (2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3) \text{-N=C(Me) -C(Me)=N-} (2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3) \right\} \text{NiMe(NC-Me)} \right]^+ \text{SbF}_6^-$
 $[2,6\text{-}\{(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3) \text{-N=C(Me)}\} \text{pyridyl}] \text{FeBr}_2$
 $[2,6\text{-}\{(2,6\text{-}Me}_2\text{C}_6\text{H}_3) \text{-N=C(Me)}\} \text{pyridyl}] \text{FeBr}_2$
25 $[2,6\text{-}\{(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3) \text{-N=C(Me)}\} \text{pyridyl}] \text{CoBr}_2$
 $[2,6\text{-}\{(2,6\text{-}Me}_2\text{C}_6\text{H}_3) \text{-N=C(Me)}\} \text{pyridyl}] \text{CoBr}_2$
 $[2,6\text{-}\{(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3) \text{-N=C(Me)}\} \text{pyridyl}] \text{FeBr}_3$
 $[2,6\text{-}\{(2,6\text{-}Me}_2\text{C}_6\text{H}_3) \text{-N=C(Me)}\} \text{pyridyl}] \text{FeBr}_3$
 $[2,6\text{-}\{(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3) \text{-N=C(Me)}\} \text{pyridyl}] \text{CoBr}_3$
30 $[2,6\text{-}\{(2,6\text{-}Me}_2\text{C}_6\text{H}_3) \text{-N=C(Me)}\} \text{pyridyl}] \text{CoBr}_3$

Anstelle der aufgeführten Dibromide können auch die entsprechenden Verbindungen, in welchen einer oder beide der Bromid-Liganden durch Chlorid, Iodid oder Methyl ersetzt sind, verwendet werden.

35 Weitere Beispiele für geeignete Polymerisationskatalysatorkomponenten auf Basis eines späten Übergangsmetalls sind Umsetzungprodukte von Nickelverbindungen mit $(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}=\text{P}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}=\text{N}(\text{SiMe}_3)$ oder $(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{P}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)-\text{PH}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)$.

Bevorzugt enthält die erfundungsgemäße Katalysatorzusammensetzung einen oder mehrere Aktivatoren wie Lewis-Säuren.

45 Als lewis-saure Aktivatoren werden bevorzugt Borverbindungen wie Borane oder Aluminiumverbindungen wie Aluminiumalkyle oder Aluminoxane eingesetzt. Beispiele für geeignete Aktivatoren sind

Borane wie Trifluoroboran, Triphenylboran, Tris(4 fluoro-phenyl)boran, Tris(3,5 difluorophenyl)boran, Tris(4 fluoromethyl-phenyl)boran, Tris(pentafluorophenyl)boran, Tris(tolyl)boran, Tris(3,5 dimethylphenyl)boran, Tris(3,5 difluorophenyl)boran,
5 Tris(3,4,5 trifluorophenyl)boran oder Dimethylanilinium [(penta-fluorophenyl)boran], $[H(OEt_2)][B\{3,5-(CF_3)_2C_6F_3\}_4]$, Aluminiumalkyle wie $Al(C_2H_5)_3$, $Al(CH_2CH(CH_3)_2)_3$, $Al(C_3H_7)_3$, $Al((CH_2)_3CH_3)_3$, $Al((CH_2)_5CH_3)_3$, $Al(C_6F_5)_3$, $Al(C_2H_5)_2Cl$, $Al_2(C_2H_5)_3Cl_2$ oder $AlCl_3$, oder Aluminoxane wie Methylaluminoxan, Isobutylaluminoxan, Butyl-10 aluminoxan, Heptylaluminoxan und Methylbutylaluminoxan. Insbesondere bevorzugt werden Aluminoxane eingesetzt.

Der Aktivator kann in beliebigen Mengen bezogen auf die Übergangsmetall-Komponenten der erfindungsgemäßen Katalysator-15 zusammensetzung eingesetzt werden, bevorzugt wird er in einem Überschuß oder in stöchiometrischen Mengen eingesetzt. Für die Aktivierung der frühen und der späten Übergangsmetall-Komponente der Katalysatorzusammensetzung kann der gleiche Aktivator, oder unterschiedliche Aktivatoren verwendet werden. Bevorzugt wird für 20 alle Übergangsmetallkomponenten der gleiche Aktivator verwendet. Die Aktivierung der verschiedenen Übergangsmetallkomponenten kann am gleichen Ort erfolgen, z. B. im Reaktor, oder an unterschiedlichen Orten. In einer bevorzugten Ausführungsvariante wird ein Überschuß des Aktivators mit der frühen Übergangsmetall-Kompo-25 nente gemischt, und diese Mischung zu der bereits mit dem Monomer kontaktierten späten Übergangsmetallkomponente gegeben.

Als Aktivator für die Katalysatorkomponente auf Basis eines späten Übergangsmetalls wird bevorzugt ein Aluminoxan eingesetzt.
30 Als Aktivator für die Katalysatorkomponente auf Basis eines frühen Übergangsmetalls wird im Fall einer Ziegler-Katalysatorkomponente bevorzugt ein Aluminiumalkyl und im Fall einer Metallocen-Katalysatorkomponente bevorzugt ein Aluminoxan und/oder ein Boran
35 eingesetzt.

Optional enthält die erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung eine oder mehrere Trägerkomponenten. In diesem Fall können sowohl die frühe wie auch die späte Übergangsmetallkomponente geträgert 40 sein, oder es kann nur eine der beiden Komponenten geträgert sein. In einer bevorzugten Ausführungsvariante sind beide Komponenten geträgert, um eine relative räumliche Nähe der verschiedenen Katalysatorzentren sicherzustellen und somit eine gute Durchmischung der unterschiedlichen gebildeten Polymere zu 45 gewährleisten.

Die Trägerkomponente ist bevorzugt ein poröser anorganischer oder organischer Feststoff. Bevorzugt enthält das Trägermaterial mindestens ein anorganisches Halogenid wie $MgCl_2$ oder ein anorganisches Oxid wie SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , TiO_2 , B_2O_3 , CaO , ZnO , ThO_2 ,

5 Carbonate wie z. B. Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $CaCO_3$, $MgCO_3$, Sulfate, wie Na_2SO_4 , $Al_2(SO_4)_3$, $BaSO_4$, Nitrate wie z. B. KNO_3 , $Mg(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$ sowie Oxide wie Na_2O , K_2O , Li_2O insbesondere Siliziumoxid und/oder Aluminiumoxid oder es enthält bevorzugt mindestens ein Homo- oder Copolymer, welches vernetzt sein kann, z. B. Polyethylen, Poly-

10 propylen, Polybuten, Polystyrol, mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol, Polyvinylchlorid, Acryl-Butadien-Styrol-Copolymer, Polyamid, Polymethacrylat, Polycarbonat, Polyester, Polyacetal oder Polyvinylalkohol. Auch Polymerblends können verwendet werden.

15 Das Trägermaterial kann vorbehandelt sein, z. B. durch Erhitzen bei Temperaturen von 50 °C bis 1000 °C, z. B. im Inertgasstrom oder im Vakuum bei 0,01 bar bis 0,001 bar, oder durch Mischung oder Umsetzung mit einer chemischen Verbindung. Die chemische Verbindung kann mit Katalysatorgiften wie Aluminium-, Magnesium-,

20 Bor- oder Lithiumalkylen reagieren oder zu einer Funktionalisierung der Oberfläche des Trägers führen. Dabei ist es unerheblich, ob das Trägermaterial bereits funktionelle Gruppen trägt oder diese erst nach der Vorbehandlung durch entsprechende Reaktionen auf der Oberfläche eingeführt werden.

25 Die Trägerung kann vorgenommen werden, indem die einzelnen Katalysatorkomponenten in beliebiger Reihenfolge gemischt werden. So kann z. B. die frühe und die späte Übergangsmetallverbindung auf den optimal vorbehandelten Träger (z. B. aus SiO_2) aufgebracht

30 werden und anschließend mit dem Aktivator versetzt werden, vorzugsweise in Gegenwart von Monomer.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich weiterhin auf ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen in Gegenwart der erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzung. Der Begriff Polymerisation umfaßt eine Homopolymerisation wie auch eine Copolymerisation.

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem kann zur Umsetzung von einem oder mehreren olefinischen Comonomeren wie Ethylen oder

40 C_3-C_{20} -a-Olefinen eingesetzt werden. Für den Fall, daß zwei oder mehr Comonomere eingesetzt werden, können die frühe und die späte Übergangsmetallkomponenten für alle eingesetzten Monomeren aktiv sein, jedoch kann auch eine Übergangsmetallkomponente spezifisch nur eines oder mehrere der eingesetzten Monomere umsetzen.

45 Beispielsweise können Ethylen und ein a-Olefin, welches vorzugsweise 3 bis 20 C-Atome aufweist, eingesetzt werden. Dabei wird ein Gemisch zweier Copolymeren erhalten, oder ein Gemisch eines

Copolymers mit einem Ethylen-Homopolymer. Bevorzugt wird das Copolymer mit dem geringeren α -Olefin-Anteil von der späten Übergangsmetallkomponente gebildet. Besonders bevorzugt wird in den erfindungsgemäßen Verfahren Ethylen homopolymerisiert, wobei ein 5 Blend mindestens zwei verschiedener Polyethylenen erhalten wird, die eine verschiedene Verzweigungsstruktur aufweisen.

Das Polymerisationsverfahren kann in flüssiger Phase oder in der Gasphase durchgeführt werden. Bevorzugt erfolgt das Verfahren in 10 flüssiger Phase. Als Lösungs- bzw. Suspensionsmittel werden bevorzugt inerte organische Verbindungen eingesetzt. Besonders bevorzugt werden aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe oder deren Gemische eingesetzt. Besonders geeignet sind Toluol, Xyole sowie gesättigte aliphatische C_{10} - C_{30} -Kohlenwasserstoffe. 15 Das Verfahren kann auch in überkritischen Medien durchgeführt werden.

Das Polymerisationsverfahren wird im Temperaturbereich von -100 bis 300°C, bevorzugt 0 bis 200 °C, besonders bevorzugt 25 bis 20 150°C durchgeführt. Das Verfahren wird im Druckbereich von 1 bis 300 atm, bevorzugt 1 bis 100 atm, besonders bevorzugt 3 bis 30 atm durchgeführt. Das Verfahren kann ein- oder mehrstufig erfolgen.

25 Durch die Wahl entsprechender Reaktionsbedingungen, z. B. Temperatur, Zusatz von Kettenüberträgern wie z. B. Wasserstoff, Monomerkonzentrationen, sowie die Katalysatorkonzentration können Molekulargewichtsverteilungen, Verzweigungsgrad und sonstige Eigenschaften der gebildeten Polymeren gesteuert werden. Über die 30 Konzentration der Monomere kann der Verzweigungsgrad der Polymere gesteuert werden. Die Umsetzung kann auch in zwei oder mehreren in Kaskade geschalteten Reaktoren erfolgen. Durch Zuführen der Katalysatorkomponenten in die einzelnen Reaktoren kann das Verhältnis der beiden Katalysatoren geändert werden.

35 Die Produktivität jeder einzelnen Übergangsmetallkomponente liegt vorzugsweise oberhalb von 2.800 kg Polymer/(mol Übergangsmetall x h), besonders bevorzugt oberhalb von 15.000 kg Polymer/(mol Übergangsmetall x h).

40 Die erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung eignet sich zur Herstellung von Reaktorblends zweier oder mehrerer Polymere, welche vorteilhafte Anwendungs- und Verarbeitungseigenschaften besitzen. Die zahlenmittleren Molmassen der einzelnen Polymerfraktionen liegen bevorzugt im Bereich von 11 bis 10.000 kg/mol, besonders bevorzugt 20 bis 1.000 kg/mol. Das molare Verhältnis der 45 Anteile der frühen Übergangsmetallkomponente(n) zur späten Über-

gangsmetallkomponente(n) kann im Bereich von 0,1 : 99,9 bis 99,9 : 0,1 liegen, bevorzugt 1 : 30 bis 1 : 1. Das Verhältnis der Anteile der durch den frühen und der durch den späten Übergangsmetallkatalysator gebildeten Polymere kann im Bereich von 5 0,1 : 99,9 bis 99,9 : 0,1 liegen, bevorzugt 10 : 90 bis 90 : 10, besonders bevorzugt 1 : 1 bis 50 : 1.

Das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren ist besonders geeignet zur Homopolymerisation von Ethylen zu einem Blend zweier 10 oder mehrerer Polymere, von denen mindestens eines die folgende Verzweigungsstruktur aufweist: Es enthält mindestens 10 Verzweigungen je 1000 Kohlenstoffatomen, und je 100 Methylverzweigungen sind mindestens zwei Ethyl-, mindestens eine Butyl- und eins bis fünfzig Amyl- oder höhere Verzweigungen enthalten.

15

Das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren ist besonders bevorzugt geeignet zur Polymerisation von Ethylen zu einem Blend zweier oder mehrerer Polymere, von denen mindestens eines die folgende Verzweigungsstruktur aufweist: Es enthält mindestens 30 20 Verzweigungen je 1000 Kohlenstoffatomen, und je 100 Methylverzweigungen sind mindestens vier Ethyl-, mindestens zwei Butyl- und zwei bis dreißig Amyl- oder höhere Verzweigungen enthalten.

Insbesondere kann ein Reaktorblend zweier Polyethylenen erhalten 25 werden, von denen vorzugsweise eines einen Verzweigungsgrad von > 10 Verzweigungen/1000 Kohlenstoffatome, vorzugsweise > 20 Verzweigungen/1000 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt > 40 Verzweigungen/1000 Kohlenstoffatomen enthält.

30 Die Herstellung des Polymer-Blends bereits im Reaktor, verringert den Energieverbrauch, erfordert keine nachträglichen Blend-Prozesse und ermöglicht eine einfache Kontrolle der Molekulargewichtsverteilungen, und der Molekulargewichtsfraktionen der verschiedenen Polymere. Zudem kann eine gute Durchmischung der 35 Polymere erreicht werden. Die Herstellung eines Blends zweier oder mehrerer Polymere von unterschiedlichem Verzweigungsgrad aus Ethylen ohne Zusatz eines Comonomers verringert die Kosten der eingesetzten Olefine, sowie die Anlagen- und sonstigen Kosten zur Bereitstellung des Comonomers.

40

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung:

Beispiel 1

45 In einem 11-Stahlausautoklaven mit Heiz/Kühlmantel und mechanischem Rührer wurde eine Lösung von 2.2 mg $\{[(2,6-iPr_2C_6H_3)-N=C(An)-C(An)=N-(2,6-iPr_2C_6H_3)}NiBr_2]$ in 600 ml Toluol vorgelegt. Die

Lösung wurde durch kurzes Röhren unter 10 atm mit Ethylen gesättigt. Sodann wurde der Reaktor entspannt, und eine Lösung von 0,05 mg Bis(cyclopentadienyl)zirkondichlorid in 10 ml einer 10 %igen toluolischen Methylalumoxan-Lösung zugegeben. Der Autoklav wurde verschlossen, und ein konstanter Druck von 10 atm Ethylen angelegt. Der Autoklav wurde auf 50°C temperiert. Nach 15 min wurde die Reaktion durch Ablassen des Ethylens und Zerstörung des Katalysators mit iso-Propanol unterbrochen.

10 Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde in 1 l HCl-saures Methanol gegossen. Das erhaltene Polymerprodukt wurde im Vakuum getrocknet. Es wurden 33,4 g Polymer erhalten.

1H-NMR (1,2 - C₆D₄Cl₂: 120 °C): 21 Verzweigungen/1000 Kohlenstoff-15 atome

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt mit 0,28 mg der Nickelverbindung und 20 0,175 mg Cp₂ZrCl₂. Die Polymerisation wurde bei 40°C durchgeführt und nach einer halben Stunde abgebrochen. Es wurden 5,8 g Polymer erhalten.

1H-NMR (1,2 - C₆D₄Cl₂: 120 °C): 12 Verzweigungen/1000 Kohlenstoff-25 atome.

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Katalysatorzusammensetzung enthaltend mindestens zwei verschiedene Polymerisationskatalysatoren, von denen a) mindestens einer ein Polymerisationskatalysator auf Basis einer frühen Übergangsmetallkomponente ist und b) mindestens einer ein Polymerisationskatalysator auf Basis einer späten Übergangsmetallkomponente ist.
5
- 10 2. Katalysatorzusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin die frühe Übergangsmetallkomponente eine Ziegler-Katalysatorkomponente und/oder eine Metallocenkatalysatorkomponente ist.
- 15 3. Katalysatorkomponente gemäß Anspruch 1 oder 2, worin jede der Übergangsmetallkomponenten eine Produktivität aufweiset, die größer ist als 2800 kg Polymer/(mol Übergangsmetall x h).
4. Katalysatorzusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, zusätzlich enthaltend einen oder mehrere Aktivatoren.
20
5. Katalysatorzusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, zusätzlich enthaltend einen oder mehrere Träger.
25
6. Verfahren zur Polymerisation von Olefinen in Gegenwart einer Katalysatorzusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5.
30
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, worin Ethylen polymerisiert wird.
8. Polyolefin, herstellbar nach dem Verfahren gemäß Anspruch 6 oder 7.
35
9. Verwendung einer Katalysatorzusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 zur Olefinpolymerisation.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/00857

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08F10/02 C08F4/70

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | <p>DENGER C ET AL: "SIMULTANEOUS OLIGOMERIZATION AND POLYMERIZATION OF ETHYLENE" MAKROMOLEKULARE CHEMIE, RAPID COMMUNICATIONS, vol. 12, no. 12, 1 December 1991, pages 697-701, XP000244213 see the whole document</p> <p>---</p> | 1, 2, 4-9 |
| X | <p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9413 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 94-107675 XP002041261 & SU 1 455 650 A (KRENTSEL B A) see abstract</p> <p>---</p> <p>---</p> | 1, 2, 4-9 |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 June 1998

Date of mailing of the international search report

26/06/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gamb, V

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/00857

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | EP 0 114 434 A (STAMICARBON) 1 August 1984 see page 3, line 17 - page 4, line 6 siehe Beispiele 1-4 und Tabelle Seite 11 --- | 1,2,4, 6-9 |
| X | KAZUO SOGA ET AL: "POLYMERIZATION OF OLEFINS WITH NOBLE METAL (RU, RH, PD) COMPOUNDS ACTIVATED BY ALKYLALUMINIUM OR ALKYLTITANIUM COMPOUNDS" MAKROMOLEKULARE CHEMIE, RAPID COMMUNICATIONS, vol. 11, no. 6, 1 June 1990, pages 285-291, XP000141771 see page 285 - page 287 see Table 1 : example 4,9,16,20 | 1,2,5-9 |
| A | --- | 3 |
| X | US 3 725 379 A (GAETH R) 3 April 1973 see claim 1; example 1 --- | 1,4,6-9 |
| X | EP 0 009 160 A (DOW CHEMICAL CO) 2 April 1980 see abstract; example 1 --- | 1,2,4, 6-9 |
| P,X | WO 97 48735 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 24 December 1997 see abstract see claim 1 see Table I page 27, Table II page 28 example S-6 - S-9, page 29 Paragraph 2 and Table V page 33 example P2-1 - P2-7 A see page 41, line 11 - page 43, line 3, Table XIII page 49 | 1,2,4-9 |
| P,X | EP 0 768 319 A (NIPPON OIL CO LTD) 16 April 1997 see claim 1 see example 1 page 16 and example 10 page 21 ----- | 1,2,4-9 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 98/00857

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|---------------|--------------------------|
| EP 0114434 | A 01-08-1984 | NL 8204876 A | JP 59166512 A | 16-07-1984 19-09-1984 |
| US 3725379 | A 03-04-1973 | NONE | | |
| EP 0009160 | A 02-04-1980 | US 4243785 A | 06-01-1981 | US 4198315 A 15-04-1980 |
| | | AU 527557 B | 10-03-1983 | AU 5042379 A 13-03-1980 |
| | | CA 1132125 A | 21-09-1982 | CA 1132125 A 21-09-1982 |
| | | JP 55036300 A | 13-03-1980 | JP 55036300 A 13-03-1980 |
| WO 9748735 | A 24-12-1997 | AU 3312697 A | 07-01-1998 | |
| EP 0768319 | A 16-04-1997 | CA 2186698 A | 30-03-1997 | JP 9151210 A 10-06-1997 |
| | | JP 9151204 A | 10-06-1997 | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/00857

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08F10/02 C08F4/70

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | DENGER C ET AL: "SIMULTANEOUS OLIGOMERIZATION AND POLYMERIZATION OF ETHYLENE" MAKROMOLEKULARE CHEMIE, RAPID COMMUNICATIONS, Bd. 12, Nr. 12, 1. Dezember 1991, Seiten 697-701, XP000244213 siehe das ganze Dokument --- | 1,2,4-9 |
| X | DATABASE WPI Section Ch, Week 9413 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 94-107675 XP002041261 & SU 1 455 650 A (KRENTSEL B A) siehe Zusammenfassung --- | 1,2,4-9 |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

18. Juni 1998

26/06/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gamb, V

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

| |
|------------------------------|
| Internationales Aktenzeichen |
| PCT/EP 98/00857 |

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|--|--|--------------------|
| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| X | EP 0 114 434 A (STAMICARBON) 1.August 1984 siehe Seite 3, Zeile 17 – Seite 4, Zeile 6 siehe Beispiele 1-4 und Tabelle seite 11 --- | 1,2,4, 6-9 |
| X | KAZUO SOGA ET AL: "POLYMERIZATION OF OLEFINS WITH NOBLE METAL (RU, RH, PD) COMPOUNDS ACTIVATED BY ALKYLALUMINIUM OR ALKYLTITANIUM COMPOUNDS" MAKROMOLEKULARE CHEMIE, RAPID COMMUNICATIONS, Bd. 11, Nr. 6, 1.Juni 1990, Seiten 285-291, XP000141771 siehe Seite 285 – Seite 287 siehe Tabelle 1 : beispiele 4,9,16,20 --- | 1,2,5-9 |
| A | --- | 3 |
| X | US 3 725 379 A (GAETH R) 3.April 1973 siehe Anspruch 1; Beispiel 1 --- | 1,4,6-9 |
| X | EP 0 009 160 A (DOW CHEMICAL CO) 2.April 1980 siehe Zusammenfassung; Beispiel 1 --- | 1,2,4, 6-9 |
| P,X | WO 97 48735 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 24.Dezember 1997 siehe Zusammenfassung siehe Anspruch 1 siehe Tabelle I seite 27, Tabelle II seite 28 beispiele S-6 – S-9, seite 29 Absatz 2 und Tabelle V seite 33 beispiele P2-1 – P2-7 A siehe Seite 41, Zeile 11 – Seite 43, Zeile 3, Tabelle XIII seite 49 --- | 1,2,4-9 |
| P,X | EP 0 768 319 A (NIPPON OIL CO LTD) 16.April 1997 siehe Anspruch 1 siehe Beispiel 1 seite 16 und Beispiel 10 seite 21 ----- | 1,2,4-9 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. nationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/00857

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|---|----------------------------|--------------------------------|------------|----------------------------|
| EP 0114434 A | 01-08-1984 | NL | 8204876 A | 16-07-1984 |
| | | JP | 59166512 A | 19-09-1984 |
| US 3725379 A | 03-04-1973 | KEINE | | |
| EP 0009160 A | 02-04-1980 | US | 4243785 A | 06-01-1981 |
| | | US | 4198315 A | 15-04-1980 |
| | | AU | 527557 B | 10-03-1983 |
| | | AU | 5042379 A | 13-03-1980 |
| | | CA | 1132125 A | 21-09-1982 |
| | | JP | 55036300 A | 13-03-1980 |
| WO 9748735 A | 24-12-1997 | AU | 3312697 A | 07-01-1998 |
| EP 0768319 A | 16-04-1997 | CA | 2186698 A | 30-03-1997 |
| | | JP | 9151210 A | 10-06-1997 |
| | | JP | 9151204 A | 10-06-1997 |